```
raw materials.
      hardening, based on low-cost, readily available and mutually compatible
       spectrum to a large number of substrates and a very high strength after
     ADVANTAGE - Polyurethane hot-melt adhesives with a wide adhesion
                                                 turniture and windows etc.
                  industries, clip-bonding for cars or PVC profile sheathing for
             plastics, e.g. for assembly operations in the timber and furniture.
               USE - For bonding various substrates, especially metals and
                                                               .08-∂=q ,o
                                                            m=2-12; and
                                                                 :0£-f=n
                                groups from a carboxyl-terminated polyester;
           R4=1-12C alkyl or the residue obtained by removing the carboxyl
                                                               cobolymers;
                    boly(oxypropylene) glycol, poly(oxyethylene) glycol or their
                       E=a block based on poly(oxytetramethylene) glycol,
                                                  bolycaprolactone residue;
                     B=carboxyl-terminated polyester block or B plus R3=a
                  R3=-(CH2)m-, -(C2H4-O-C2H4)o- or -(C3H6-O-C3H6)o-;
                                                        -(C2H4-O-C2H4)b-:
       R1, R2=-(CH2)m-, -((CH2)4-O-(CH2)4)o-, -(C3H6-O-C3H6)o- and/or
                                                 (c) obtionally the reaction product of a PI with a polyether-polyol
                                                    bolyester-polyol; and/or
                           (b) optionally the reaction product of a PI with a
                          polyester-ether copolymer of formula (I) or (II); and
                    (a) the reaction product of a polyisocyanate (PI) with a
                                                                  coursiu:
 DETAILED DESCRIPTION - Polyurethane hot-melt adhesive compositions
                                                               copolymer.
        product of a polyisocyanate and a hydroxy-terminated polyester-ether
        NOVELTY - Polyurethane hot-melt adhesive containing the reaction
                                          Abstract (Basic): WO 200146330 A1
                                          C08G-018/40
                                                          1A 1461961 AG
                                                         MC NL PT SE TR
Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU
                                    Designated States (National): CA JP US
                                      MO 200146330 A1 G 20 C09J-175/06
                             Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes
                                                              Patent Details:
                 Priority Applications (No Type Date): DE 1061941 A 19991222
          £81002 ZZZ16661 A
                                  DE 19961941 A1 20010705 DE 1061941
  WO 200146330 A1 20010628 WO 2000EP12659 A 20001213 200163 B
                          Patent No Kind Date Applicat No Kind Date
                  Week
                                                              Patent Family:
                           Number of Countries: 022 Number of Patents: 002
                                  INVENTOR: BRENGER A; KREBS M; LOHR C
                                  Patent Assignee: HENKEL KGAA (HENK)
                         and a hydroxy-terminated polyester-ether copolymer
       in furniture or cars, comprises the reaction product of a polyisocyanate
     Polyurethane hot-melt adhesive, used for e.g. bonding metal and plastics
                                          WPI Acc No: 2001-565079/200163
                                            014080865 **Image available**
```

pp; 20 DwgNo 0/0



(19) BUNDESREPUBLIK **DEUTSCHLAND**



PATENT- UND MARKENAMT

Offenlegungsschrift

_® DE 19961941 A 1

(7) Aktenzeichen:

199 61 941.7

(2) Anmeldetag:

22. 12. 1999

(3) Offenlegungstag:

5. 7. 2001

⑤ Int. Cl.⁷:

C 08 G 18/40 C 08 G 18/10 C 09 J 175/04

// C08J 5/12

(1) Anmelder:

Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:

Krebs, Michael, Dr., 40724 Hilden, DE; Lohr, Christoph, Dr., 42117 Wuppertal, DE; Brenger, Andreas, 40221 Düsseldorf, DE

56 Entgegenhaltungen:

DE EΡ

44 19 449 A1 06 70 853 B1

EΡ 05 44 672 B1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- (9) Polyurethan-Zusammensetzungen auf der Basis von Polyether-Copolymeren
- Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen, enthaltend Umsetzungsprodukte eines Polyisocyanats mit einem Polyester-Polyether-Copolymer und ein Verfahren zu deren Herstellung. Diese eignen sich als feuchtigkeitshärtender Schmelzklebstoff, Gegebenenfalls kann die Schmelzklebstoffzusammensetzung noch ein Umsetzungsprodukt eines Polyisocyanats mit einem Polyesterpolyol und/oder ein Umsetzungsprodukt eines Polyisocyanats mit einem Polyetherpolyol enthalten.

Derartige Polyurethan-Schmelzklebstoff-Zusammensetzungen weisen gute Kriechbeständigkeits- und Grenzflächen-Haftungswerte auf Kunststoffen auf und zeigen sehr hohe Festigkeitswerte.

DE 199 61 941 AT

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen enthaltend Umsetzungsprodukte eines Polyisocyanats mit einem Polyester-Polyether-Copolymer sowie deren Verwendung als Schmelzklebstoff und ein Verfahren zu deren Herstellung.

Umsetzungsprodukte eines stöchiometrischen Überschusses von Polyisoeyanaten mit Polyolen—sogenannte Polyurethan-Prepolymere mit Isoeyanat-Endgruppen—finden Anwendung in einer Vielzahl von Gebieten beispielsweise als
Dichtstoffe, Beschichtungsmaterialien oder Klebstoffe, Wenn diese Zusammensetzungen bei Raumtemperatur fest sind
und unter Ausschluß von Feuchtigkeit in dee Wärme bzw. Hitze schmelzbar sind, können sie als reaktive Schmelzklebstoffe eingesetzt werden. Reaktive einkomponentige Polyurethan-Schmelzklebstoffe im Sinne dieser Erfindung sind also
feuchtigkeitshärtende bzw. feuchtigkeitsvernetzende Klebstoffe, die bei Raumtemperatur fest sind und in Form ihrer
Schmelze als Klebstoff appliziert werden, und deren polymere Bestandteile Urethangruppen sowie reaktionsfähige Isocyanatgruppen enthalten. Durch das Abkühlen dieser Schmelze über dem Auftrag auf das Substrat und dem weiteren
Kühlen der Schmelze durch die Substrat-Teile erfolgt zunächst eine rasche physikalische Abbindung des Schmelzklebstoffes duech dessen Erstarren, gefolgt von einer chemischen Reaktion der noch vorhandenen Isoeyanatgruppen mit
Feuchtigkeit aus der Umgebung zu einem vernetzten unschmelzbaren Klebstoff.

Reaktive Schmelzklebstoffe auf der Basis von Isocyanat-terminierten Polyurethan-Prepolymeren sind im Prinzip bekannt, so beschreiben H. F. Huber und H. Müller in "Shaping Reactive Hotmelts Using LMW Copolyesters", Adhesives Age, November, 1987, Seite 32 bis 35 die Kombination von Isocyanat-terminierten amorphen und kristallinen Polyestern, die gute Haftung zu den verschiedensten Substraten haben sollen Formulierungen, die Isocyanat-terminierte Polyester-Polyether-Copolymere enthalten, werden nicht offenbart.

Die EP-A-340906 beschreibt Polyurethan-Schmelzklebstoffzusammensetzungen, enthaltend eine Mischung von mindestens 2 amorphen Polyurethanprepolymeren, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Prepolymeren unterschiedliche Glasübergangstemperaturen haben. Derartige Mischungen von zwei Prepolymeren sollen die Eigenschaften des Klebstoffes dahingehend verbessern, daß sie schnell abbinden, unmittelbar nach dem Abbinden noch flexibel sind und nach dem Aushärten eine gute Hitzestabilität haben.

Die DE-A-38 27 224 beschreibt rasch abbindende, feuchtigkeitshärtende Schmelzklebstoffe aus Umsetzungsprodukten von Polyisocyanaten und Hydroxypolyestern. Die Hydroxypolyester sind dabei bevorzugt rein aliphatisch und weisen mindestens 12 Methylengruppen in der Polyestereinheit aus Diol und Dicarbonsäure auf. Als Diole können dabei auch Etherdiole, daß heißt oligomere bzw. Polymere auf Basis Ethylenglycol oder Butandiol-1.4 enthalten sein, dies ist jedoch nicht bevorzugt.

Die EP-A-455400 beschreibt eine Mischung aus Isocyanat-terminierten Polyurethanprepolymeren, die im Wesentlichen aus einem ersten kristallinen Prepolymer basierend auf Polyhexamethylenadipat und einem zweiten Prepolymeren basierend auf Polytetrametylenetherglycol besteht. Es wird angegeben, daß diese Zusammensetzungen sehr gute Haftung auf einer Vielzahl von Oberflächen haben soll.

Die EP-A-568607 beschreibt eine Mischung von Isocyanat-terminierten Polyurethanprepolymeren enthaltend ein erstes Prepolymer basierend auf dem Reaktionsprodukt eines wenigstens teilkristallinen Polyesterpolyots und einem Polyisocyanat und einem zweiten Prepolymer basierend auf dem Reaktionsprodukt eines Poly(tetramethylenether)glycols und einem Polyisocyanat sowie einem dritten Prepolymer basierend auf dem Reaktionsprodukt aus einem amorphen Polyesterpolyol und einem Polyisocyanat. Vorzugsweise soll das amorphe Polyesterpolyol für das dritte Prepolymer zunündest anteilweise aus aromatischen Bausteinen aufgebaut sein. Um die kohäsive Festigkeit der Schmelzklebstoffe zu verbessern, soll das Molekulargewicht, insbesondere des glasartigen Polyesterpolyols möglichst hoch sein. Dies resultiert jedoch in extrem hochviskosen Polymeren, die schwierig zu mischen sind und schwierig bei der Anwendungstemperatur zu applizieren sind. Es wird angegeben, daß diese Schmelzklebstoffe besonders geeignet sind um polymere Substrate wie Polystyrol oder Polymethylmethacrylat zu verkleben.

Die WO 9115530 beschreibt feuchtigkeitshärtende Polyurethanschmelzklebstoffe, die die Eigenschaften von thermoplastischen Schmelzklebstoffen und reaktiven Klebstoffen vereinigen. Es werden Mischungen aus einem thermoplastischen Elastomer auf der Basis eines Polyester-Polyether-Copolymers und einem Polyisocyanatprepolymer beschrieben. Dabei soll das thermoplastische Elastomer ein segmentiertes thermoplastisches Elastomer mit harten und weichen Segmenten sein und das Polyisocyanatprepolymer soll das Reaktionsprodukt eines Polyols mit einem polyfunktionellen Isocyanat mit einer Isocyanatfunktionalität von 2 oder mehr sein. Ein bevorzugtes Polyol für das Polyurethanprepolymer ist das Poly(tetramethylenether)gycol. Es wird angegeben, daß diese Klebstoffe zur Verklebung von Glas, Metall und einer Reihe von Kunststoffen geeignet sind.

Trotz des umfangreichen Standes der Technik besteht weiterhin Bedarf an verbesserten Polyurethan-Zusammensetzungen, die sich für den Einsatz als Schmelzklebstoffe eignen. Insbesondere sollen die für die Schmelzklebstoffe eingesetzten Rohstoffe leicht und kostengünstig zugänglich sein. Eine bessere Verträglichkeit der einzelnen Polymerkomponenten ist für eine problemlose Applikation wünschenswert. Außerdem sollen die Schmelzklebstoffe ein breites Adhäsionsspektrum zu einer Vielzahl von Substraten haben und ein möglichst hehes Festigkeitsniveau nach der Aushärtung.

Die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Sie besteht im Wesentlichen in der Bereitstellung einer Polyurethan-Zusammensetzung für die Anwendung in Schmelzklebstoffen enthaltend ein Umsetzungsprodukt eines Polyisocyanats mit einem Polyester-ether-Copolymer der Formel (I) oder (II)

 $HO-R^2-[-O-A-O-R^1-]_n-OH$ (I)

 $HO-R^3-B-E-B-R^3-OH$ (II)

wobei

65

HO
$$-R^2 - [-O - A - O - R^1 -]_n - OH$$
 (1)

$$HO-R_1-B-E-B-R_2-OH \tag{II}$$

$$A = C - C - C(H_2)_{-1} - C(H_2)_{-2} - C(H_2)_{-1} - C($$

 \mathbb{R}^1 und \mathbb{R}^2 unabhängig voncinander -(CH₂)_m-, (-(CH₂)₄-O-(CH₂)₄-)_o, (-C₃H₆-O-C₃H₆-)_o, (-C₂H₄-)_p oder deren

Kombination and

R³ -(CH₂)_{1m}-, -(C₂H₄-O-C₂H₄)₀- oder -(C₃H₆O-C₃H₅)₀-,

B der Block eines Carboxyl-terminierten Polyesters oder B und R3 zusammen der Rest eines Polyeaprolaetons, E der Block eines Poly(oxyteitamethylen)glycols, Poly(oxypropylen)glycols, Poly(oxyethylen)glycols oder dere

L der Block eines Poly(oxytetramethylen)glycols, Poly(oxypropylen)glycols, Poly(oxyethylen)glycols oder deren Copo-

iynicten. A bis C₁₂-Alkyl- oder ein Rest eines Carboxyl-terminierten Polyesters nach Entfernen der Carboxylgruppen be-

deuten und n = 1 bis 30, m = 2 bis 12, o = 5-80 und p = 5-80 ist. Im einfachsten Fall besteht dabei in der Formel (I) das Polyester-Ether-Copolymer aus den Aufbaukomponenten einer

aliphatischen oder armitatischen Diearbonsäure mit 3 bis 14 Kohlenstoffatomen und einem Poly(oxytetramethylen)glycol, Polyethylenglycol oder Copolymeren aus Ethylenoxid und Propylenoxid. Vorzugsweise ist A jedoch der Rest eines Carboxyl-terminierten Polyesters aufgebaut aus aliphatischen und Jedoder aromatischen Diearbonsäuren und difunktionellen Alkoholen. Bevorzugte Beispiele für aliphatische und aromatische Diearbonsäuren sind Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Axelainsäure, Sebacinsäure, Undecandisäure, Dodecandisäure, Phihalsäure, Terephipalsäure, Ethylenglycol, Butandiol, Octanen und difunktionellen Alkoholen. Bevorzugte Beispiele für difunktionelle Alkohole sind Ethylenglycol, Propylenglycol, Tripropylenglycol, Hexandiol, Octan-Propylenglycol, Butandiol, Diethylenglycol, Tripropylenglycol, Tripropylenglycol, Tripropylenglycol, Octan-Propylenglycol, Butandiol, Diethylenglycol, Tripropylenglycol, Tripropylenglycol, Hexandiol, Octan-Propylenglycol, Butandiol, Diethylenglycol, Tripropylenglycol, Tripropyle

Fropyrengiyeer, Burandier, Drentyrengyeer, Themylengiyeer, Dipropyrengiyeer, Tripopyrengiyeer, Takandier, Octan diel, Decandiel, Dodecandiel oder deren Mischungen. In einer weiteren Ausführungsform kann der Block A auch eine Carbonylgruppe darstellen, daß heißt es handelt sich

um den Kohlensäureester eines Poly(oxytetramethylen)glycols, Poly(oxypropylen)glycols oder Poly(oxyethylen)glyeols.

Besonders bevorzugte Carboxyl-terminierte Polyesterbausteine sind Polyesterbausteine aus Adipinsäure, Sebacinsäure oder Dodecandisäure und 1.6-Hexandioi, 1.8-Octandiol, 1.10-Decandiol oder 1.12-Dodecandiol. Der Polyesterblock kann dabei ein Molekulargewicht zwischen 600 und 6000 haben, vorzugsweise liegt das Molekulargewicht zwischen 1000 und 4000. Der Block des Poly(oxytetramethylen)glycols, auch Poly-tetrahydrofuran (Poly-THF) genannt, kann zwischen 250 und 6000, vorzugsweise zwischen 600 und 4000 liegen. Wenn der Polyeherblock aus Poly(oxyproppy) oder detra zwischen 600 und 4000 liegen. Wenn der Polyeherblock aus Poly(oxyproppy) oder detra Copolymeren besteht, hat et ein Molekulargewicht zwischen 1000 und pylen)glycol, Poly(oxyethylen)glycol oder detra Copolymeren besteht, hat et ein Molekulargewicht zwischen 1000 und

pylen)glycol, Poly(oxyeihylen)glycol oder deren Copolymeren bestent, nat er ein Motekutargewient zwischen 1000 und 4000, vorzugsweise zwischen 1000 und 4000.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des Polyester-ether-copolymers gemäß Formel (II) ist aus einem zentralen Poly-THF-Block E und zwei hydroxylerminierten Polyesterblöcken, gebildet durch B, R³ und die Hydroxylgruppe, aufgebaul. Dabei können B und R³ auch zusammen den Rest eines Polyesprolastions bedeuten, daß heißt hier handelt es sich prolastion. Der Poly-THF-Block kann den oben gensmiten Molekulargewichten polyesprolastion-block kann dabei eine Molekulargewicht von 1000 bis 4000 aufweisen. Der gesamte Polyesprolastion-block kann dabei ein Molekulargewicht von 1000 bis 4000, vorzugsweise zwischen 3000 und 7000. Auch in diesem (II) hat dann ein Molekulargewicht zwischen 2000 und 8000, vorzugsweise zwischen 3000 und 7000. Auch in diesem

Fall kann der Folyetherblock alternativ aus einem Poly(oxypropylen)glycol, Poly(oxyethylen)gylcol oder deren Copolynmeren bestehen. Bezüglich des bevorzugten Molekulargewichtsbereiches gilt das im vorherigen Absatz gesagte.

Die Hydroxylzahlen der einzusetzenden Polyester-Polyether-Copolymeren liegen im Bereich zwischen 5 und 40, vorzugsweise zwischen 10 und 30. Dabei ist bei den Polyester-Polyether-Copolymeren der Formel (I) das molare Verhältnis zugsweise zwischen 10 und 30. Dabei ist bei den Polyester-Polyether-Polyether-Polyether zur Polyester beträgt etwa zwischen Polyether zur Polyester beträgt etwa

zugsweise zwischen 10 und 30. Dabei ist bei den Polyester-Polyether-Copolymeren der Formel (I) das molare Verhältnis zwischen Polyether-Block und Polyester-Block etwa 1 zu 9, der Massenanteil des Polyether zur Polyester beträgt etwa 50%. Vorzugsweise wird das Copolymer der Formel (I) durch Kondensation eines entsprechenden earboxylterminierten Polyesters mit einem Polyether hergestellt. Prinzipiell ist es jedoch auch möglich ein derariges Copolymer durch Kondensation der Einzelkomponenten Polyetherpolyol, sliphatische Diearbonsäure und difunktioneller Alkohol in einem densation der Einzelkomponenten Polyetherpolyol, sliphatische Diearbonsäure und difunktioneller Alkohol in einem

einzigen Kondensationsschritt herzustellen. Als Polyisocyanate können eine Vielzahl von allphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten

Als Polyisocyanate können eine Vielzahl von aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten

Beispiele für geeignete aromatische Polyisocyanate sind: Alte Isomeren des Toluylendiisocyanats (TDI) entweder in isomerenreiner Form oder als Mischung mehrerer Isomerer, Naphthalin-1,5-Diisocyanat, Diphenylmethan-2,4'-Diisocyanat sowie Mischungen des 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat mit dem 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Di- und Tetraalkyldiphenylmethandiisocyanat, A,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Di- und Tetraalkyldiphenylmethandiisocyanat, A,4'-Dipensylmitechandiisocyanat, Di- und Tetraalkyldiphenylmethandiisocyanat, A,4'-Dipensylmitechandiisocyanat, Di- und Tetraalkyldiphenylmethandiisocyanat, A,4'-Dipensylmethandiisocyanat, Di- und Tetraalkyldiphenylmethandiisocyanat, A,4'-Dipensylmethandiisocyanate polyisocyanate polyisocyanate

. (${
m IG}_{
m 21}$)) renevositibnessb ${
m CL}$ L ${
m L}_1$ siwos nexollydramit ${
m L}$ -6- ${
m L}$ -7- ${
m L}$ -6- ${
m L}$ -7-6- ${
m L}$ -7-7-6- ${
m L}$ -8-6- ${
m L}$ -7-7-6- ${
m L}$ -8-6- ${
m L}$ -9-8-6- ${
m$ socyanate sind Tetramethoxybutan-1.4-diisocyanat, Butan-1.4-diisocyanat, Hexan-1.6-Diisocyanat (HDI), 1.6-Diiso-Tetramethytzylendiisocyanat (m-TMXDL p-TMXDI) und Dimerfettsäure-Diisocyanat. Beispiele für aliphatische Polyiolohexan-1.4-Ditsoeyanat, hydriettes Xylylen-Ditsoeyanat (H6XDD). I-Methyl-2.4-ditsoeyanato-eyelohexan, m- oder pсуанаг (Н_ГМІМ), 1-Isocyanatomethyl-3-Isocyanato-1,5,5-Тинненуl-сусююская (Isophoron-15)косуанац, IPDL, Су-

einem Umsetzungsprodukt eines der oben genannten Polytsocyanate mit einem Polyetherpolyol enthalten. in Form von Umsetzungspredukten eines der oben genannten Polyisocyanate mit einem Polyesterpolyol und/oder ggi. Die erfindungsgemäßen Polyurethan-Schmelzklebstoll-Zusammensetzungen können ggt. noch weitere Prepolymere

I bis 12 C-Atomen und anschließender partieller Umesterung der Triglycend-Derivate zu Alkylesterpolyolen mit I bis nigatens teilweise olefinisch ungesättigte Pettsäure-enfhaltenden Pettgernisches mit einem oder mehreren Alkoholen mit tige Polyesterpolyole können beispielsweise durch vollständige Ringöffnung von epoxidienen Triglycenden eines we-"Polycaprolacione" genannt. Es können aber auch Polyesterpolyote oleochemischer Herkunft verwendet werden. Derarder erfindungsgemäß mit einzusetzenden Polyester-Polyole sind die Polyester auf der Basis von E-Caprolacion, auch säure bzw. eines trifunktionellen Alkohols, z. B. Glycerin oder Trimethylolpropan, mitverwendet. Eine weitere Gruppe Polyesterpolyole auch leicht verzweigt sein, d. h. zu ihrer Herstellung wurden untergeordnete Mengen einer Triearbon-Dodecandiol, Dimerfettalkohol, Diethylenglykol, Triethylenglykol oder deren Mischungen. Ggf. können die geeigneten Alkoholen wie z. B. Eihylenglykol, Propylenglykol, 1,4-Bulandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol, 1,12säure, Terephihalsäure, Isophihalsäure. Dimerfensäure oder deren Mischungen mit niedermolekularen difunktionellen saure, Pimelinsaure, Korksaure, Azelainsaure, Sebacinsaure, Undecandisaure, Dodecandisaure, 3,3-Dimeliy/gluiar-Beispiele für deranige Polyesterpolyole sind Umsetzungsprodukte von Dicarbonsäuren, wie Glutarsäure, Adipin-

(Fa. Henkel) sowie Rizinusöl und dessen Derivate. 12 C-Atomen im Alkylrest hergestellt werden. Weitere geeignete Polyole sind Polycarbonat-Polyole und Dimerdiole

von 400 bis 4000. Es können auch statistische und/oder Blockcopolymere des Ethylenoxids und Polylenoxids eingesetzt oder tritunktionelle Polypropylenglycole im Molekulatgewichtsbereich von 2000 bis 15000, vorzugsweise im Bereich Beispiele für die erfindungsgemäß mitzuverwendenden Polyeiherpolyole für die weiteren Prepolynieren sind di- und

schusses an Polyisocvanai gegenüber der Polyolverbindung. Üblicherweise trägt das stöchiometrische Verhältnis von Polyetherpolyols mit dem Polyisocyanat erfolgt in an sich bekannter Weise durch Umsatz eines stöchiometrischen Über-Die Umsetzung der einzelnen Polyelbausteine gemäß Formel (I) oder (II) oder des weiteren Polyesterpolyols oder des

2-werligen Zinns bzw. Dialkylzinn-dicarboxylate bzw. Dialkylzinn-dialkoxylate einzusetzen. urethan-Katalysatoren zuzusetzen wie z. B. Verbindungen des 2- bzw. 4-wertigen Zins, insbesondere Dicarboxylate des Zur Herstellung der Isocyanat-terminierten Polyurethanprepolymieren kann es notwendig sein, an sich bekannte Poly-OH-Gruppen zu ACO-Gruppen 1: 1,2 bis 1: 15, vorzugsweise beträgt dieses Verhältnis 1: 2 bis 1: 5.

1,4-Diazabicycloccian (DABCO), 1,8-Diaza-bicyclo-(5,4.0)-undecen oder Morpholino-Derivate zuzusetzen. Beispiele sche Aminoverbindungen genannt, beispielhatt erwähnt sei Tetramethylbutan-diamin, Bis(Dimethylaminoethyl)ether, Feuchtigkeit der Umgebung Katalysatoren zuzusetzen bier seien insbesondere acyclische als auch insbesondere cycli-Weiterhin kann es notwendig sein den Schmelzkiebstoff-Zusammensetzungen zur beschleunigten Aushärtung mit der

perazin, 2,2'-Dimorpholinodiethylether (DMDEE) oder Di-2,6-dimethylmorpholinoethyl)ether ethylamin, Bis-(morpholinopropyl)-propylamin, Morpholinopropylpyrrolidon oder N-Morpholinopropyl-N'-methyl-piminopropylmorpholin, Bis-(morpholinoprogyl)-methylamin, Diethylaminopropylmorpholin, Bis-(morpholinopropyl)no)ethyl)amin, Tris(2-(2-methyl-4-morpholino)ethyl)amin oder Tris(2-(2-ethyl-4-morpholino)ethyl)amin, Dimethyla-Tris(2-(2,6-diethyl-4-morpholi-Tris(2-(2.6-dimethyl-4-morpholino)ethyl)amin, butyl)amin, (4-morpholino) (2-(2,6-diethyl-4-morpholino)ethyl)amin, Tris(2-(4-morpholino)ethyl)amin. Tris(2-(4-morpholino)propyl)amin, Tris(2-Bis(2-(2,6-dimethyl-4-morpholino)ethyl)-(2-(4-morpholino)ethyl)amin, Bis(2-(2,6-dimethyl-4-morpholino)ethyl)für derartige Morpholino-Derivate sind:

stoffe eingesetzt werden, z. B. Silikate, Talk, Calciumcarbonate, Tone, Ruß oder Farbpasten bzw. Pigmente. penphenolharze oder Kohlenwasserzioffharze. Weiterhin können unter Umständen in untergeordneten Mengen Füllten, beispielhaft erwähnt seien hier klebrig machende Harze, wie z. B. Abietinsäure, Abietinsäureester, Terpenharze, Ter-Weiterbin können die erfindungsgeniäßer Zusarnmensetzungen weitere für Schmelzklebstoffe übliche Zusätze enthal-

enthalten). Weiterhin wurden mit den erfindungsgeträßen Zusammensetzungen exzellente Kriechbeständigkeit und Zusammensetzungen in der Regel transparent sind (solange sie keine Füllstoffe, Pigmente oder ähnliche Komponenten stoffen des Standes der Technik erzielt werden, dies ist daran zu erkennen, daß die erfindungsgennäßen Schmelzklebstoffpolymeren gernäß Formel (I) bzw. (II) eine verbesserie Verträglichken gegenüber Poly-THF-basierenden Schmelzklebzweck und den erwünschten Endeigenschaften. Es wurde gefunden, daß durch die Blockstruktur der Polyesterether-co-Die Auswahl der Einzelkomponenten, insbesondere der Polyolkomponenten richtet sich nach dem Anwendungs-

zur Verklebung von metallischen Substraten und ganz besonders zur Verklebung diverser Kunatatoff-Substrate. Die erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe eignen sich zur Verklebung einer Vielzahl von Substraten, insbesondere Grenzflächen-Haftungswerte beobachtet und zusätzlich sehr hohe Festigkeitswerte erzielt.

Möbel- und Fensterbau. Hierbei werden PVC-Profile vollflächig mit PVC-Dekorfouen verklebt. "Empeflex" der Firma Empe im Handel sind, geklebt. Ein weiteres Anwendungsfeld ist die Profilummantelung im Holz-, die Clipse, auch "Retainer" genannt, aus ABS gegen harzgebundene Formteile, wie sie z. B. unter dem Handelsnamen in der Holz- und Möhelindustrie, die Clipsverklehung im Automobilbau. Bei letztgenanntem Anwendungsfeld werden Beispiele für bevorzugte Anwendungsfelder der erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe sind die Montageverklebung

genangaben Gewichtsteile, wenn nicht anders angegeben. Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern. Bei den Zusammensetzungen sind dabei alle Men-

DE 166 et 641 V L

Beispiele

Aus den Aufbaukomponenten, 1,6-Hexandiol, 1,4-Butandiol, Poly-TTIF 2000, Poly-TTIF 1000, Adipinsäure und/oder Dimethylterephthalat und/oder Polypropylenglycol 1000 wurden Polyentrer-Polyesterpolyole nach einem herkömmlichen Kondensationsverfahren hergestellt, his die in Tabelle I angegebene Hydroxypkahl erreicht wurde. In der Tabelle sind die molaren Verhältnisse der Aufbaukomponenten sowie der Gewichtsanteil (in Gew.-%) des Polyetherblocks aufgegünd der Mydroxypkahl erreicht wurde. In der Tabelle sind die molaren Verhältnisse der Aufbaukomponenten sowie der Gewichtsanteil (in Gew.-%) des Polyetherblocks aufgegünd der Mydroxypkahl erreicht wurde. In der Tabelle sind die molaren Verhältnisse der Aufbaukomponenten sowie der Gewichtsanteil (in Gew.-%) des Polyetherblocks aufgegünd

LalladeT

30										·
	1.1	77	7	-	L	-	-	۷'۱	-	15
	1.1	87	7		•			۲'۱	-	11
	90	Z3	-	6'6	-	-	_ 1	Z,01	-	٥١
72	09	72	-	6'6		-	į.	2,01	-	6
	08	LL	-	2,4	-	-	i		2'1	8
	08	۷٢	_	2,4			L	-	5'1	L
	5 ,8 2	52	-		-	-	L	-	7	9
50	20	Þi	-	6			L		6	ç
	09	52	-	6	_	_	ļ	-	6	7
	5,54	28		2,11	-	-	,	-	9,11	ε
	43'2	34	-	11,2	-	-	ı	-	9,11	Z
12	32	23	-	14,9			ļ	-	12,1	.
	%Polyether	ZHO	Dimethyltere phthalat	niqibA enuse	1000 1000	3HT역 10001	PTHF 2000	loibnatua	loibnexeH	leiqzie8
	zintlähtevloM									

Anmerkungen Poly-THF, Molekulargewicht 2000 PTHF1000: Poly-THF, Molekulargewicht 1000

PPG1000: Polypropylenglycol, Molekulargewicht 1000 OHZ Hydroxylzahl (mg KOH gemäß DIN 53240)

%Polyether Gew%- Anteil des Polyether-blocks im Polyetherester

Aus den vorsiehend aufgeführten Polyeiher-Polyesterpolyolen, handelsüblichen Polyesterpolyolen auf Basis Dodecandisäure/1,6-Hexandiol bzw. Adipinsäure/1,6-Hexandiol und 4,4'-Diphenylmenhandiisocyanat wurden Schmelzkleb-stoff gemäß der Lehre der EP-A-455400 aus Poly-THF 2000, einem Polyester aus Hexandioladipat und einem Polyester aus Dodecandisäure/1,6-Hexandiol und 4,4'-MDI inergestellt. Wie aus der nachfolgenden Täbelle 2 ersichtlich ist, weisen die erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe im Vergleich zum Stand der nachfolgenden Täbelle 2 ersichtlich ist, weisen die erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe im Vergleich zum Stand

der Technik eine wesentlich höhere Kriechbeständigkeit auf.

Die Kriechbeständigkeit eines Polyurethan(PUR)-Hormelts wird dabei wie folgt bestimmt, es werden zwei überlappte Substrate aus unterschiedlichen Materialien (Holz gegen ABS) miteinander verklebt. Bei dem Holzprüfkörper handelt es sich um Buchensperrholz-Prüfkörper der Abmessung 10×100 mm, bei dem ABS-Prüfkörper betragen die Dimensionen ner Schablone wurde eine Verklebungsfäche von 10×10 mm mit dem zu prüfenden Schmelzklebstoff beschichtet. Anser Schablone wurde eine Verklebungsfäche von 10×10 mm mit einer Rengenzglasklammer zusammengepresst. Die schließend wurden die beiden Substratteile sofort gefügt und mit einer Rengenzglasklammer zusammengepresst. Die Presszeit betrug 3 Minuten. Mach Ablauf der Anpresszeit wurde am Eine des Holzteils des Prüfkörpers ein Gewicht befestigt und der Prüfkörper samt Gewicht freischwebend senkrecht an; anderen Ende aufgehängt. Bs wurde das Gewicht festigt und der Prüfkörper samt Gewicht freischwebend senkrecht an; anderen Ende aufgehängt. Bs wurde das Gewicht festigt und der Prüfkörper samt Gewicht freischwebend senkrecht an; anderen Ende aufgehängt. Bs wurde das Gewicht

ermittelt, bei dem der Prüfkörper innerhalb 20 Minuten nicht auseinander fiel. 55

ς9

(19

0.1

DE 166 91 841 V I

Tabelle 2

	Polyoi						
81		91	91	71	<u> </u>	Nergleich	
						72	PTHF2000
90	- 09	09	20_	23	6l	25	∀W H
				8	8	8	Addh
					09		Olyetherester 5
				09			Olyetherester 10
		52	30	L			olyetherester 11
5,71	52	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·					Olyetherester 12
8,1	8,1	1,8	7	9,1	<u>L'l</u>	9'۱	ICO-KZ WIŁ MDI
8,6	≯ ,8	5,11	1,8	98	43	11	/iskosität bei 130°C
P	<u> </u>		b	3.7	3,5	3	(riechtest [kg/cm²]

Anmerkungen

ZHO

HDDA Polyhexamethylenadipat, OHZ 30,5 **AMH**

Hydroxylzahl (mg KOH gemäß DiN 53240) Polyesterol aus Dodecandisäure und 1,6-Hexandiol, OHZ 30

NCO:OH Verhältnis, eingesetztes Isocyanat: 4,4'-MDI NCO-KZ Poly-THF, Molekulargewicht 2000 PTHF2000:

Viskosität in Pa.s, Brookfield Thermocell

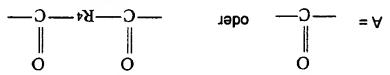
Patentansprüche

a.) ein Umsetzungsprodukt eines Polyisocyanats mit einem Polyester-ether-Copolymet der Formel (I) oder (II) 1. Polyurethan Schmelzklebstoffzusammensetzung enthaltend

 $HO-R^{2}-[-O-A-O-R^{1}-]_{n}-OH$ (I)

HO- R^3 -B-E-B- R^3 -OH (II)

c.) ggf. ein Umsetzungsprodukt eines Polyisocyanats mit einem Polyetherpolyol wobei b.) ggf. ein Umsetzungsprodukt eines Polyisocyanats mit einem Polyesterpolyol und/oder



R¹ und R² unabhängig voneinander -(CH₂)_m-, (-(CH₂)₄-O-(CH₂)₄-)₅, (-C₃H₅-O-C₃H₅-)₆, (-C₂H₄-O-C₂Hգ-)_p

oder deren Kombination und

09

os

St

SE

9€

30

SI

candiol oder deren Mischungen aufgebaut ist.

E det Block eines Poly(oxyletramethylen)glycols, Poly(oxypropylen)glycols, Poly(oxyethylen)glycols oder R^3 -(CH₂)_m-, -(C₂H₄-O-C₂H₄)_o- oder -(C₃H₅-O-C₃H₅)_o-, B det Block eines Carboxyl-terminierten Polyesters oder B und R^3 zusammen der Rest eines Polyeaprolacions,

R4 ein C1 bis C12-Alkyl- oder ein Rest eines Carboxyl-terminierten Polyesters nach Entfernen det Carboxylderen Copolymeren,

.1si 08-c = q bru 08-c = 0, 12, 0 = 1 sid 1 = ngruppen bedeuten und

mer der Formel (I) im wesentlichen ein Blockcopolymer der Struktur E-B-E ist, wobei B der Block eines Carboxyl-Schmelzklebstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyester-ether-Copoly-

terminierten Polyesters und E der Block eines Poly(oxypropylen)glycols, Poly(oxyethylen)glycols oder deren Comer der Pormel (I) im wesentlichen ein Blockcopolymer der Struktur F-B-E ist, wobei B der Block eines Carboxyl-3.~ Schmelzklebstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyester-ether-Copolyterminierten Polyesters und $\mathbb E$ der Block eines Poly(oxytettamethylen)glycols ist

Diethylenglycol, Triethylenglycol, Dipropylenglycol, Tripropylenglycol, Hexandiol, Octandiol, Decandiol, Dodcodet deren Mischungen und difunktionellen Alkoholen ausgewählt aus Ethylenglycol, Propylenglycol, Butandiol, säure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecandisäure, Dodecandisäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure block B aus aliphatischen oder aromatischen Diearbonsäuren, ausgewählt aus Adipinsäure, Pimelinsäure, Kork-4. Zusammensetzung nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Carboxyl-terminierte Polyester-

DE 166 91 641 V L

09	
<u>\$</u> \$	
0\$	
\$ \$	
40	
32	
96	
Ot.	
72	
50	0 bis 80 Gew% der Komponente c.) enthält.
	5 bis 100 Gew% der Komponente a.) 0 bis 80 Gew% der Komponente b.) und
<u>\$1</u>	Komponente e.) ein Polypropylenglycol, Polyethylenglycol, Copolymer aus Ethylenoxid und Propylenoxid oder ein Poly(oxyteiramethylen)glycol ist. 9. Zusanmensetzung nach mindestens einem der vorhergebenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie
10	lenglycol, Trichlylenglycol, Dipropylenenglycol, Tripropylenglycol, Hexandioi, Octandiol, Decandiol, Dodecan-diol, Neopentylglycol, Dimerdiol, Hydroxypivalinsaurencopentyl-glycol oder deren Mischungen aufgebaut ist. 8. Zusemmensetzung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die
	Korksäure, Axelainsäure, Sebacinsäure, Undecandisäure, Dodecandisäure, Dimersäure, 3.3-Dimethylglutarsäure, aromatisehen Dicarbonsäuren ausgewählt aus Terephthalsäure, Hoppithalsäure, Waphthalindicarbonsäure oder demonatischen Dicarbonsäure oder demonatischen Dicarbonsäure oder demonatischungen und difunktionellen Alkoholen ausgewählt aus Ethylenglycol, Propylenglycol, Buttandiol, Drethy-
ç	largewicht zwischen 200 und 15000, vorzugsweise zwischen 600 und 4000 hat. 7. Zusammensetzung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyesterpolyol der Komponente b.) aus aliphatischen Diearbonsäuren ausgewählt aus Adipinsäure, Pimelinsäure,
	600 und 10000, vorzugaweise zwischen 1000 und 6000 hat. 6. Zusammenserzung nach Anspruch 2 bis 5. dadurch gekennzeichnet, daß der Block E des Polyethers ein Moleku-
	5. Nusammensetzung nach Anspruch 4 dadurch gekennzeiehnet, daß der Polyesterblock ein Molgewicht zwischen

ç9